



D2

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
7 février 2002 (07.02.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/10473 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C23C 16/26, 16/02, 16/04

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **SIDEL**  
[FR/FR]; Avenue de la patrouille de France, Octeville-sur-  
Mer, Boîte postale 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02367

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **BELDI,**  
Nasser [DZ/FR]; SIDEL, Boîte postale 204, F-76053  
Le Havre Cedex (FR). **ADRIANSENS, Eric** [BE/FR];  
SIDEL, Boîte postale 204, F-76053 Le Havre Cedex (FR).

(22) Date de dépôt international : 20 juillet 2001 (20.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : **SILORET, Patrick**; SIDEL, Service Pro-  
priété Industrielle, Boîte postale 204, F-76053 Le Havre  
Cedex (FR).

(26) Langue de publication : français

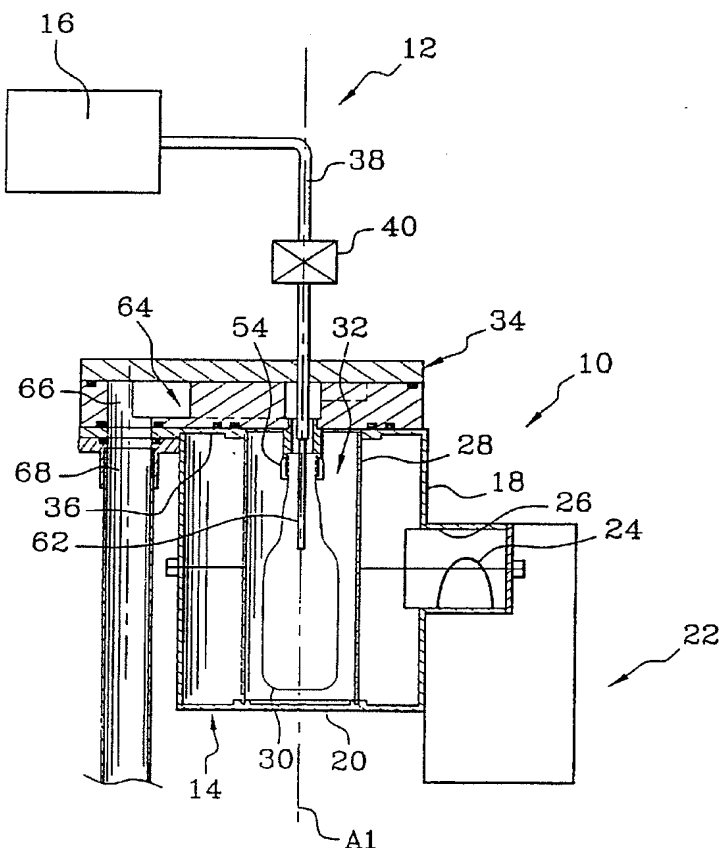
(30) Données relatives à la priorité :  
00/10100 1 août 2000 (01.08.2000) FR

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: BARRIER COATING

(54) Titre : REVÊTEMENT BARRIÈRE



(57) Abstract: The invention concerns a barrier coating to gases deposited on a polymer substrate by low pressure plasma, characterised in that it comprises a silicon oxide barrier which is coated with a protective hydrogenated amorphous carbon film.

(57) Abrégé : L'invention concerne notamment un revêtement barrière aux gaz déposé sur un substrat polymère par plasma à basse pression, caractérisé en ce qu'il comporte une couche barrière à base d'oxyde de silicium qui est recouverte d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné.

WO 02/10473 A1



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

(84) **États désignés (régional) :** brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

## REVETEMENT BARRIERE

5 L'invention concerne le domaine des revêtements barrières en couche mince déposés en mettant en œuvre un plasma à faible pression. Pour obtenir de tels revêtements, un fluide réactionnel est injecté sous faible pression dans une zone de traitement. Ce fluide, lorsqu'il est porté aux pressions utilisées, est généralement gazeux. Dans la zone de  
10 traitement, un champ électromagnétique est instauré pour porter ce fluide à l'état de plasma c'est-à-dire pour en provoquer une ionisation au moins partielle. Les particules issues de ce mécanisme d'ionisation peuvent alors se déposer sur les parois de l'objet qui est placé dans la zone de traitement.

15 Les dépôts par plasmas à basse pression, aussi appelé plasmas froids, permettent de déposer des couches minces sur des objets en matière plastique sensible à la température tout en garantissant une bonne adhésion physico-chimique du revêtement déposé sur l'objet.

Une telle technologie de dépôt est utilisée dans diverses  
20 applications. L'une de ces applications concerne le dépôt de revêtements fonctionnels sur des films ou des récipients, notamment dans le but de diminuer leur perméabilité aux gaz tels que l'oxygène et le dioxyde de carbone.

Notamment, il est récemment apparu qu'une telle technologie pouvait  
25 être utilisée pour revêtir d'un matériau barrière les bouteilles en plastique destinées à conditionner des produits sensibles à l'oxygène, tels que la bière et les jus de fruits, ou des produits carbonatés tels que les sodas.

Le document WO99/49991 décrit un dispositif qui permet de recouvrir la face interne ou externe d'une bouteille en plastique avec en  
30 revêtement barrière. Dans ce document, il est envisagé l'utilisation d'un revêtement à base de carbone amorphe hydrogéné.

Il est par ailleurs connu d'utiliser des revêtements denses à base d'oxyde de silicium de type SiOx déposés par plasma basse pression pour diminuer la perméabilité de substrats plastiques. Cependant, lorsqu'ils sont  
35 déposés sur des substrats déformables, ces revêtements s'avèrent ne pas pouvoir résister aux déformations subies par le substrat. En effet, malgré

la très forte adhésion au substrat, la déformation de ce dernier conduit à l'apparition de micro fissures dans le revêtement, ce qui en détériore les propriétés barrières.

Or, certaines applications nécessitent que le revêtement puisse  
5 résister malgré les déformations du substrat. Ainsi, une bouteille plastique remplie d'un liquide carbonaté tel qu'un soda ou tel que de la bière est soumise à une pression interne de plusieurs bars qui peut conduire, dans le cas des bouteilles les plus légères, à un fluage de la matière plastique se traduisant par une légère augmentation du volume de la bouteille. Dans  
10 un tel cas, les matériaux denses tel que le  $\text{SiO}_x$ , du fait de leur élasticité beaucoup plus faible que celle du substrat plastique, peuvent se détériorer au point de perdre une grande partie des propriétés barrières de la bouteille.

L'invention a donc pour but de proposer un nouveau type de  
15 revêtement optimisé pour obtenir des propriétés barrières de très haut niveau.

Dans ce but, l'invention propose tout d'abord un revêtement barrière aux gaz déposé sur un substrat polymère par plasma à basse pression, caractérisé en ce qu'il comporte une couche barrière à base d'oxyde de  
20 silicium qui est recouverte d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné.

Selon d'autres caractéristiques de ce revêtement selon l'invention :

- la couche barrière est composée essentiellement d'oxyde de silicium de formule  $\text{SiO}_x$ , où  $x$  est compris entre 1.5 et 2.3 ;
- 25 - la couche barrière présente une épaisseur comprise entre 8 et 20 nanomètres et en ce que la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 20 nanomètres ;
- la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 10 nanomètres ;
- 30 - la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène ;
- la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné ;
- entre le substrat et la couche barrière, il est déposé une couche  
35 d'interface ;

- la couche d'interface est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en l'absence d'oxygène additionnel ; et
- la couche d'interface est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'azote.

5 L'invention concerne aussi un procédé mettant en œuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement barrière sur un substrat à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement, caractérisé en ce qu'il  
10 comporte au moins une étape consistant à déposer une couche barrière à base d'oxyde de silicium, et en ce qu'il comporte une étape ultérieure consistant à déposer sur la couche barrière une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné obtenue par plasma à basse pression.

Selon d'autres caractéristiques du procédé selon l'invention :

- 15 - la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné ;
  - le composé hydrocarboné est de l'acétylène ;
  - la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène ;
- 20 - le procédé comporte une étape préalable consistant à déposer une couche d'interface entre le substrat et la couche barrière ; et
  - la couche d'interface est obtenue en portant à l'état de plasma un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté.

25 L'invention concerne aussi un récipient en matière polymère, caractérisé en ce qu'il est recouvert sur au moins une de ses faces d'un revêtement barrière du type décrit plus haut. Ce récipient est revêtu d'un revêtement barrière par exemple sur sa face interne et il peut s'agir d'une bouteille en polyéthylène téréphtalate.

30 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit pour la lecture de laquelle on se reportera à la figure unique annexée.

On a illustré sur la figure unique une vue schématique en coupe axiale d'un exemple de réalisation d'un poste de traitement 10 permettant  
35 la mise en œuvre d'un procédé conforme aux enseignements de l'invention. L'invention sera ici décrite dans le cadre du traitement de récipients en

matière plastique. Plus précisément, on décrira un procédé et un dispositif permettant de déposer un revêtement barrière sur la face interne d'une bouteille en matériau plastique.

Le poste 10 peut par exemple faire partie d'une machine rotative  
5 comportant un carrousel animé d'un mouvement continu de rotation autour d'un axe vertical.

Le poste de traitement 10 comporte une enceinte externe 14 qui est réalisée en matériau conducteur de l'électricité, par exemple en métal, et qui est formée d'une paroi cylindrique tubulaire 18 d'axe A1 vertical.  
10 L'enceinte 14 est fermée à son extrémité inférieure par une paroi inférieure de fond 20.

A l'extérieur de l'enceinte 14, fixé à celle-ci, on trouve un boîtier 22 qui comporte des moyens (non représentés) pour créer à l'intérieur de l'enceinte 14 un champ électromagnétique apte à générer un plasma. En  
15 l'occurrence, il peut s'agir de moyens aptes à générer un rayonnement électromagnétique dans le domaine UHF, c'est-à-dire dans le domaine des micro-ondes. Dans ce cas, le boîtier 22 peut donc renfermer un magnétron dont l'antenne 24 débouche dans un guide d'onde 26. Ce guide d'onde 26 est par exemple un tunnel de section rectangulaire qui s'étend selon un  
20 rayon par rapport à l'axe A1 et qui débouche directement à l'intérieur de l'enceinte 14, au travers de la paroi latérale 18. Toutefois, l'invention pourrait aussi être mise en œuvre dans le cadre d'un dispositif muni d'une source de rayonnement de type radiofréquence, et/ou la source pourrait aussi être agencée différemment, par exemple à l'extrémité axiale  
25 inférieure de l'enceinte 14.

A l'intérieur de l'enceinte 14, on trouve un tube 28 d'axe A1 qui est réalisé avec un matériau transparent pour les ondes électromagnétiques introduites dans l'enceinte 14 via le guide d'onde 26. On peut par exemple réaliser le tube 28 en quartz. Ce tube 28 est destiné à recevoir un récipient  
30 30 à traiter. Son diamètre interne doit donc être adapté au diamètre du récipient. Il doit de plus délimiter une cavité 32 dans laquelle il sera créé une dépression une fois le récipient à l'intérieur de l'enceinte.

Comme on peut le voir sur la figure, l'enceinte 14 est partiellement refermée à son extrémité supérieure par une paroi supérieure 36 qui est  
35 pourvue d'une ouverture centrale de diamètre sensiblement égal au diamètre du tube 28 de telle sorte que le tube 28 soit totalement ouvert

vers le haut pour permettre l'introduction du récipient 30 dans la cavité 32. Au contraire, on voit que la paroi inférieure métallique 20, à laquelle l'extrémité inférieure du tube 28 est reliée de manière étanche, forme le fond de la cavité 32.

5 Pour refermer l'enceinte 14 et la cavité 32, le poste de traitement 10 comporte donc un couvercle 34 qui est mobile axialement entre une position haute (non représentée) et une position basse de fermeture illustrée sur la figure. En position haute, le couvercle est suffisamment dégagé pour permettre l'introduction du récipient 30 dans la cavité 32.

10 En position de fermeture, le couvercle 34 vient en appui de manière étanche contre la face supérieure de la paroi supérieure 36 de l'enceinte 14.

De manière particulièrement avantageuse, le couvercle 34 n'a pas comme seule fonction d'assurer la fermeture étanche de la cavité 32. Il  
15 porte en effet des organes complémentaires.

Tout d'abord, le couvercle 34 porte des moyens de support du récipient. Dans l'exemple illustré, les récipients à traiter sont des bouteilles en matériau thermoplastique, par exemple en polyéthylène téréphtalate (PET). Ces bouteilles comportent une collerette en  
20 excroissance radiale à la base de leur col de telle sorte qu'il est possible de les saisir à l'aide d'une cloche à griffes 54 qui vient s'engager ou s'encliqueter autour du col, de préférence sous la collerette. Une fois portée par la cloche à griffes 54, la bouteille 30 est plaquée vers le haut contre une surface d'appui de la cloche à griffes 54. De préférence, cet  
25 appui est étanche de telle sorte que, lorsque le couvercle est en position de fermeture, l'espace intérieur de la cavité 32 est séparé en deux parties par la paroi du récipient : l'intérieur et l'extérieur du récipient.

Cette disposition permet de ne traiter que l'une des deux surfaces (intérieure ou extérieure) de la paroi du récipient. Dans l'exemple illustré,  
30 on cherche à ne traiter que la surface interne de la paroi du récipient.

Ce traitement interne impose donc de pouvoir contrôler à la fois la pression et la composition des gaz présents à l'intérieur du récipient. Pour cela, l'intérieur du récipient doit pouvoir être mis en communication avec une source de dépression et avec un dispositif d'alimentation en fluide  
35 réactionnel 12. Ce dernier comporte donc une source de fluide réactionnel 16 relié par une tubulure 38 à un injecteur 62 qui est agencé selon l'axe A1



et qui est mobile par rapport au couvercle 34 entre une position haute escamotée (non représentée) et une position basse dans laquelle l'injecteur 62 est plongé à l'intérieur du récipient 30, au travers du couvercle 34. Une vanne commandée 40 est interposée dans la tubulure 38  
5 entre la source de fluide 16 et l'injecteur 62. L'injecteur 62 peut être un tube à paroi poreuse qui permet d'optimiser la répartition de l'injection de fluide réactionnel dans la zone de traitement.

Pour que le gaz injecté par l'injecteur 62 puisse être ionisé et former un plasma sous l'effet du champ électromagnétique créé dans l'enceinte, il  
10 est nécessaire que la pression dans le récipient soit inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de l'ordre de  $10^{-4}$  bar. Pour mettre en communication l'intérieur du récipient avec une source de dépression (par exemple une pompe), le couvercle 34 comporte un canal interne 64 dont une terminaison principale débouche dans la face inférieure du  
15 couvercle, plus précisément au centre de la surface d'appui contre laquelle est plaqué le col de bouteille 30.

On remarque que dans le mode de réalisation proposé, la surface d'appui n'est pas formée directement sur la face inférieure du couvercle mais sur une surface annulaire inférieure de la cloche à griffes 54 qui est  
20 fixée sous le couvercle 34. Ainsi, lorsque l'extrémité supérieure du col du récipient est en appui contre la surface d'appui, l'ouverture du récipient 30, qui est délimitée par cette extrémité supérieure, entoure complètement l'orifice par lequel la terminaison principale débouche dans la face inférieure du couvercle 34.

25 Dans l'exemple illustré, le canal interne 64 du couvercle 24 comporte une extrémité de jonction 66 et le circuit de vide de la machine comporte une extrémité fixe 68 qui est disposée de telle sorte que les deux extrémités 66, 68 soient en regard l'une de l'autre lorsque le couvercle est en position de fermeture.

30 La machine illustrée est prévue pour traiter la surface interne de récipients qui sont en matière relativement déformable. De tels récipients ne pourraient pas supporter une surpression de l'ordre de 1 bar entre l'extérieur et l'intérieur de la bouteille. Ainsi, pour obtenir à l'intérieur de la bouteille une pression de l'ordre de  $10^{-4}$  bar sans déformer la bouteille, il  
35 faut que la partie de la cavité 32 à l'extérieur de la bouteille soit, elle aussi, au moins partiellement dépressurisée. Aussi, le canal interne 64 du

couvercle 34 comporte, en plus de la terminaison principale, une terminaison auxiliaire (non représentée) qui débouche elle aussi au travers de la face inférieure du couvercle, mais radialement à l'extérieur de la surface annulaire d'appui sur laquelle est plaquée le col du récipient.

5        Ainsi, les mêmes moyens de pompage créent simultanément le vide à l'intérieur et à l'extérieur du récipient.

      Pour limiter le volume de pompage, et pour éviter l'apparition d'un plasma inutile à l'extérieur de la bouteille, il est préférable que la pression à l'extérieur ne descende pas en dessous de 0,05 à 0,1 bar, contre une  
10      pression d'environ  $10^{-4}$  bar à l'intérieur. On constate de plus que les bouteilles, même à parois minces, peuvent supporter cette différence de pression sans subir de déformation notable. Pour cette raison, il est prévu de munir le couvercle d'une soupape commandée (non représentée) pouvant obturer la terminaison auxiliaire.

15        Le fonctionnement du dispositif qui vient d'être décrit peut donc être le suivant.

      Une fois le récipient chargé sur la cloche à griffes 54, le couvercle s'abaisse vers sa position de fermeture. Dans le même temps, l'injecteur s'abaisse au travers de la terminaison principale du canal 64, mais sans  
20      l'obturer.

      Lorsque le couvercle en position de fermeture, il est possible d'aspirer l'air contenu dans la cavité 32, laquelle se trouve reliée au circuit de vide grâce au canal interne 64 du couvercle 34.

      Dans un premier temps, la soupape est commandée pour être  
25      ouverte si bien que la pression chute dans la cavité 32 à la fois à l'extérieur et à l'intérieur du récipient. Lorsque le niveau de vide à l'extérieur du récipient a atteint un niveau suffisant, le système commande la fermeture de la soupape. Il est alors possible de continuer le pompage exclusivement à l'intérieur du récipient 30.

30        Une fois la pression de traitement atteinte, le traitement peut commencer selon le procédé de l'invention.

      Dans une variante préférée de l'invention, le procédé de dépôt comporte une première étape consistant à déposer directement sur le substrat, en l'occurrence sur la surface interne de la bouteille, une couche  
35      d'interface composée essentiellement de silicium, de carbone, d'oxygène,

d'azote et d'hydrogène. La couche d'interface pourra bien entendu comporter d'autres éléments en quantités faibles ou à l'état de traces, ces autres composants provenant alors d'impuretés contenus dans les fluides réactionnels utilisés ou tout simplement d'impuretés dues à la présence  
5 d'air résiduel encore présent en fin de pompage.

Pour obtenir une telle couche d'interface, il faut injecter dans la zone de traitement un mélange comportant un composé organosilicé, c'est-à-dire comportant essentiellement du carbone, du silicium, de l'oxygène et de l'hydrogène, et un composé azoté.

10 Le composé organosilicé peut par exemple être un organosiloxane et, de manière simple, le composé azoté peut être de l'azote. On peut aussi envisager d'utiliser, en tant que composé organosilicé, un organosilazane qui contient au moins un atome d'azote.

Les organosiloxanes tels que l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) ou le  
15 tetramethyldisiloxane (TMDSO) sont généralement liquides à température ambiante. Aussi, pour les injecter dans la zone de traitement, on peut soit utiliser un gaz porteur qui, dans un bulleur, se combine à des vapeurs de l'organosiloxane, ou tout simplement travailler à la pression de vapeur saturante de l'organosiloxane.

20 Si l'on utilise un gaz porteur, celui-ci pourra être un gaz rare tel que l'hélium ou l'argon. Toutefois, de manière avantageuse, on pourra tout simplement utiliser de l'azote gazeux (N<sub>2</sub>) en tant que gaz porteur.

Selon un mode de réalisation préféré, cette couche d'interface est obtenue en injectant dans la zone de traitement, en l'occurrence le volume  
25 interne d'une bouteille plastique de 500 ml, un débit de 4 sccm (standard centimètre cube par minute) de HMDSO en utilisant de l'azote gazeux comme gaz porteur sous un débit de 40 sccm. La puissance micro-ondes utilisée est par exemple de 400 W et le temps de traitement de l'ordre de 0.5 seconde. De la sorte, on obtient, dans un dispositif du type de celui  
30 décrit plus haut, une couche d'interface dont l'épaisseur est de l'ordre quelques nanomètres seulement.

Différentes analyses permettent de mettre en évidence que la couche d'interface ainsi déposée contient bien entendu du silicium mais qu'elle est particulièrement riche en carbone et en azote. Elle contient  
35 aussi de l'oxygène et de l'hydrogène. Les analyses montrent aussi qu'il existe de nombreuses liaisons chimique de type N-H.

Des essais ont montré qu'il était possible, au cour de cette étape de dépôt de la couche d'interface, de remplacer l'azote gazeux (N<sub>2</sub>) par de l'air (toujours sous un débit de 40 sccm dans l'exemple proposé) dont on sait qu'il est composé à près de 80% d'azote.

5 Sur cette couche d'interface, il est alors possible de déposer une couche barrière de matériau SiO<sub>x</sub>. Il existe de nombreuses techniques pour déposer un tel matériau par plasma basse pression. A titre d'exemple, on peut se contenter de rajouter au mélange HMDSO / N<sub>2</sub> décrit ci-dessus 80 sccm d'oxygène gazeux (O<sub>2</sub>). Cet ajout peut se faire de manière  
10 instantané ou de manière progressive.

L'oxygène, largement excédentaire dans le plasma provoque l'élimination presque complète des atomes de carbone, d'azote et hydrogène qui sont apportés soit par le HMDSO soit par l'azote utilisé comme gaz porteur. On obtient ainsi un matériau SiO<sub>x</sub> ou x, qui exprime le  
15 rapport de la quantité d'oxygène par rapport à la quantité de silicium, est généralement compris entre 1.5 et 2.2 suivant les conditions opératoires utilisées. Dans les conditions données plus haut, on peut obtenir une valeur de x supérieure à 2. Bien entendu, comme au cours de la première étape, des impuretés dues au mode d'obtention peuvent s'incorporer en  
20 faibles quantités dans cette couche sans en modifier de manière significative les propriétés.

La durée de la seconde étape de traitement peut varier par exemple de 2 à 4 secondes. L'épaisseur de la couche barrière ainsi obtenue est donc de l'ordre 6 à 20 nanomètres.

25 Les deux étapes du procédé dépôt peuvent être réalisées sous la forme de deux étapes parfaitement séparées ou, au contraire, sous la forme de deux étapes enchaînées, sans que le plasma ne s'éteigne entre les deux.

Conformément aux enseignements de l'invention, il est possible de  
30 recouvrir la couche barrière d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné déposé par plasma basse pression.

Du document WO99/49991 on sait que le carbone amorphe hydrogéné peut être utilisé en tant que couche barrière. Cependant, pour obtenir de bonnes valeurs de barrière, il est nécessaire de déposer une  
35 épaisseur de l'ordre de 80 à 200 nanomètres, épaisseur à partir de laquelle la couche de carbone présente une coloration dorée non négligeable.

Dans le cadre de la présente invention, la couche de carbone déposée présente une épaisseur qui est de préférence inférieure à 20 nanomètres. A ce niveau d'épaisseur, l'apport de cette couche supplémentaire en termes de barrière aux gaz n'est pas déterminant, même si cet apport existe.

Le principal intérêt de l'adjonction d'une couche de carbone amorphe hydrogéné d'aussi faible épaisseur réside dans le fait que l'on a constaté que la couche de SiOx ainsi protégée résiste mieux aux différentes déformations du substrat plastique.

A titre d'exemple, cette couche de carbone amorphe hydrogéné peut être produite en introduisant, dans la zone de traitement, de l'acétylène gazeux sous un débit d'environ 60 sccm pendant une durée de l'ordre de 0.2 seconde. La couche protectrice ainsi déposée est suffisamment mince pour que sa coloration soit à peine discernable à l'œil nu, tout en accroissant de manière significative la résistance globale du revêtement.

Le revêtement barrière ainsi obtenu se révèle particulièrement performant. Ainsi, une bouteille standard en PET de 500 ml sur laquelle on a déposé un revêtement conformément aux enseignements de l'invention présente un taux de perméabilité correspondant à moins de 0.002 centimètre cube d'oxygène entrant dans la bouteille par jour, et elle conserve des propriétés barrières de niveau acceptable même si elle subit un fluage correspondant à un accroissement de volume supérieur à 5%.

REVENDICATIONS

5           1. Revêtement barrière aux gaz déposé sur un substrat polymère par plasma à basse pression,

          caractérisé en ce qu'il comporte une couche barrière à base d'oxyde de silicium qui est recouverte d'une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné.

10           2. Revêtement selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche barrière est composée essentiellement d'oxyde de silicium de formule  $\text{SiO}_x$ , où  $x$  est compris entre 1.5 et 2.3.

15           3. Revêtement selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche barrière présente une épaisseur comprise entre 8 et 20 nanomètres et en ce que la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 20 nanomètres.

20           4. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice présente une épaisseur inférieure à 10 nanomètres.

25           5. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène.

30           6. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné.

35           7. Revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, entre le substrat et la couche barrière, il est déposé une couche d'interface.

8. Revêtement selon la revendication 7, caractérisé en ce que la couche d'interface est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en l'absence d'oxygène additionnel.

5 9. Revêtement selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche d'interface est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'azote.

10 10. Récipient en matière polymère, caractérisé en ce qu'il est recouvert sur au moins une de ses faces d'un revêtement barrière conforme à l'une quelconque des revendications précédentes.

11. Récipient selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un revêtement barrière sur sa face interne.

15

12. Récipient selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une bouteille en polyéthylène téréphtalate.

13. Procédé mettant en œuvre un plasma à faible pression pour déposer un revêtement barrière sur un substrat à traiter, du type dans lequel le plasma est obtenu par ionisation partielle, sous l'action d'un champ électromagnétique, d'un fluide réactionnel injecté sous faible pression dans une zone de traitement,

caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape consistant à déposer une couche barrière à base d'oxyde de silicium, et en ce qu'il comporte une étape ultérieure consistant à déposer sur la couche barrière une couche protectrice de carbone amorphe hydrogéné obtenue par plasma à basse pression.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que la couche protectrice est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé hydrocarboné.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le composé hydrocarboné est de l'acétylène.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que la couche barrière est obtenue par dépôt par plasma à basse pression d'un composé organosilicé en présence d'un excès d'oxygène.

5

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé en ce qu'il comporte une étape préalable consistant à déposer une couche d'interface entre le substrat et la couche barrière.

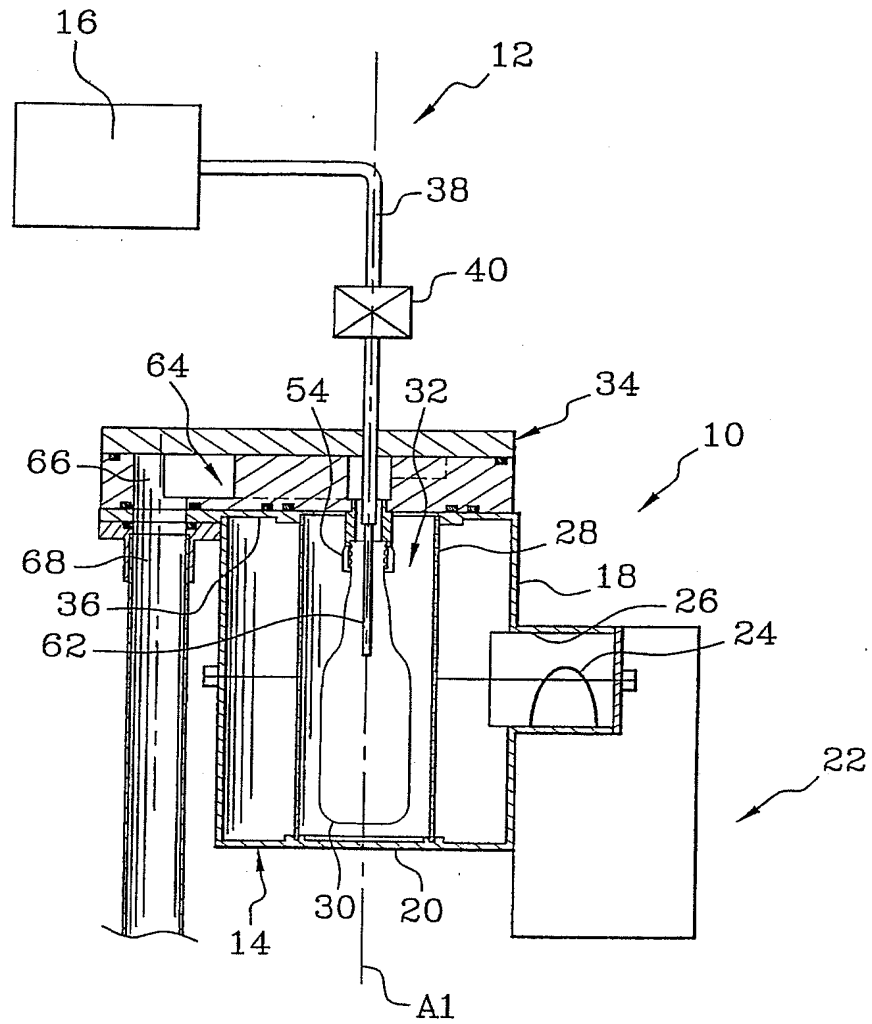
10

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la couche d'interface est obtenue en portant à l'état de plasma un mélange comportant au moins un composé organosilicé et un composé azoté.

15



1/1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/02367

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C16/26 C23C16/02 C23C16/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 December 1999 (1999-12-22) & JP 11 245327 A (SONY CORP), 14 September 1999 (1999-09-14)	1, 2, 5, 6, 13, 14
Y	abstract	4, 7, 10-12, 15
	---	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2001

Date of mailing of the international search report

16/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuitt, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. onal Application No

PCT/FR 01/02367

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LEE J H ET AL: "MECHANICAL PROPERTIES OF A-C:H AND A-C:H/SIOX NANOCOMPOSITE THIN FILMS PREPARED BY ION-ASSISTED PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 280, no. 1/02, 1 July 1996 (1996-07-01), pages 204-210, XP000637289 ISSN: 0040-6090 paragraph '0002!	13,14
A		8,9
X	WO 99 01589 A (DU PONT ; COATES DON MAYO (US)) 14 January 1999 (1999-01-14) page 5, line 3 - line 6	1,2
Y	WO 99 49991 A (BOUTROY NAIMA ; OGE FABRICE (FR); BELDI NASSER (FR); CHOLLET PATRIC) 7 October 1999 (1999-10-07) cited in the application page 17, line 16 - page 18, line 5	10-12,15
Y	FINCH D S ET AL: "Diamond-like carbon, a barrier coating for polymers used in packaging applications" PACK TECHNOL SCI; PACKAGING TECHNOLOGY & SCIENCE MAR-APR 1996 JOHN WILEY & SONS LTD, CHICHESTER, ENGL, vol. 9, no. 2, March 1996 (1996-03), pages 73-85, XP000997366 page 76, line 30 - line 35	4
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198519 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1985-112799 XP002164367 & JP 60 053545 A (KAO CORP), 27 March 1985 (1985-03-27) abstract	7
A	DE 30 47 888 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 15 July 1982 (1982-07-15) claims 1-3	2-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 058 (M-0930), 2 February 1990 (1990-02-02) & JP 01 283136 A (MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO; OTHERS: 01), 14 November 1989 (1989-11-14) abstract	1-18

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/02367

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11245327	A	14-09-1999	NONE	
WO 9901589	A	14-01-1999	EP 1017874 A1 WO 9901589 A1	12-07-2000 14-01-1999
WO 9949991	A	07-10-1999	FR 2776540 A1 AU 2938999 A BG 104787 A BR 9909196 A CN 1298328 T EP 1068032 A1 WO 9949991 A1 NO 20004779 A PL 343173 A1	01-10-1999 18-10-1999 31-05-2001 05-12-2000 06-06-2001 17-01-2001 07-10-1999 24-11-2000 30-07-2001
JP 60053545	A	27-03-1985	NONE	
DE 3047888	A	15-07-1982	DE 3047888 A1	15-07-1982
JP 01283136	A	14-11-1989	JP 8025244 B	13-03-1996

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des Internationale No  
PCT/FR 01/02367

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C23C16/26 C23C16/02 C23C16/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

PAJ, WPI Data, INSPEC, IBM-TDB, COMPENDEX, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 14, 22 décembre 1999 (1999-12-22) & JP 11 245327 A (SONY CORP), 14 septembre 1999 (1999-09-14) abrégé	1,2,5,6, 13,14
Y	----- -/-	4,7, 10-12,15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Ekhult, H

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den Internationale No  
PCT/FR 01/02367

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	LEE J H ET AL: "MECHANICAL PROPERTIES OF A-C:H AND A-C:H/SIOX NANOCOMPOSITE THIN FILMS PREPARED BY ION-ASSISTED PLASMA-ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION" THIN SOLID FILMS, CH, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, vol. 280, no. 1/02, 1 juillet 1996 (1996-07-01), pages 204-210, XP000637289 ISSN: 0040-6090	13, 14
A	alinéa '0002!	8, 9
X	WO 99 01589 A (DU PONT ; COATES DON MAYO (US)) 14 janvier 1999 (1999-01-14) page 5, ligne 3 - ligne 6	1, 2
Y	WO 99 49991 A (BOUTROY NAIMA ; OGE FABRICE (FR); BELDI NASSER (FR); CHOLLET PATRIC) 7 octobre 1999 (1999-10-07) cité dans la demande page 17, ligne 16 - page 18, ligne 5	10-12, 15
Y	FINCH D S ET AL: "Diamond-like carbon, a barrier coating for polymers used in packaging applications" PACK TECHNOL SCI; PACKAGING TECHNOLOGY & SCIENCE MAR-APR 1996 JOHN WILEY & SONS LTD, CHICHESTER, ENGL, vol. 9, no. 2, mars 1996 (1996-03), pages 73-85, XP000997366 page 76, ligne 30 - ligne 35	4
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 198519 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1985-112799 XP002164367 & JP 60 053545 A (KAO CORP), 27 mars 1985 (1985-03-27) abrégé	7
A	DE 30 47 888 A (PHILIPS PATENTVERWALTUNG) 15 juillet 1982 (1982-07-15) revendications 1-3	2-4
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 058 (M-0930), 2 février 1990 (1990-02-02) & JP 01 283136 A (MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO; OTHERS: 01), 14 novembre 1989 (1989-11-14) abrégé	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Internationale No  
PCT/FR 01/02367

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 11245327	A	14-09-1999	AUCUN	
WO 9901589	A	14-01-1999	EP 1017874 A1 WO 9901589 A1	12-07-2000 14-01-1999
WO 9949991	A	07-10-1999	FR 2776540 A1 AU 2938999 A BG 104787 A BR 9909196 A CN 1298328 T EP 1068032 A1 WO 9949991 A1 NO 20004779 A PL 343173 A1	01-10-1999 18-10-1999 31-05-2001 05-12-2000 06-06-2001 17-01-2001 07-10-1999 24-11-2000 30-07-2001
JP 60053545	A	27-03-1985	AUCUN	
DE 3047888	A	15-07-1982	DE 3047888 A1	15-07-1982
JP 01283136	A	14-11-1989	JP 8025244 B	13-03-1996